

УДК 547.481:546.183

СИНТЕЗ И СТРУКТУРА МЕТАЛЛОКОМПЛЕКСОВ НА ОСНОВЕ β -ТРИФЕНИЛФОСФОНИЙЭТИЛКАРБОКСИЛАТА

*И.В. Галкина, В.В. Стахеев, Ю.В. Бахтиярова, О.Н. Катаева,
 В.Г. Сахибуллина, О.И. Гнездилов, Р.А. Черкасов,
 А.В. Ильясов, В.И. Галкин*

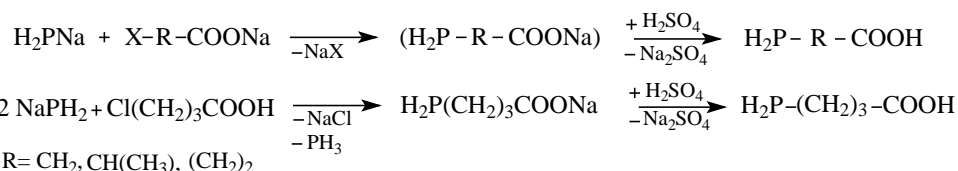
Аннотация

В зависимости от природы металла (Zn, Cd, Cu) в реакциях их солей с β -трифенилфосфонийэтилкарбоксилатом образуются как моно-, так и полиядерные комплексы, в них карбоксилатный фосфабетаиновый лиганд может проявлять различную дентатность – 1, 2 или 3. Структура всех полученных комплексов доказана методом рентгеноструктурного анализа.

Ключевые слова: β -трифенилфосфонийэтилкарбоксилат, металлокомплексы цинка, металлокомплексы кадмия, металлокомплексы меди, синтез, строение, рентгеноструктурный анализ.

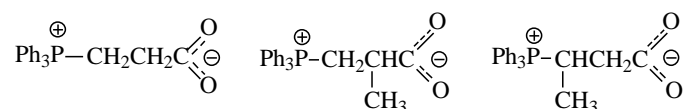
Введение

Первые фосфорные аналоги аминокислот – $H_2P-R-COONa$ -фосфинкарбоновые кислоты – были получены в 1967 г. [1] при взаимодействии дигидрофосфида натрия с натриевыми солями галоидкарбоновых кислот или с галоидзамещенными карбоновыми кислотами с последующим разложением образовавшихся солей:



Однако полученные фосфинкарбоновые кислоты – фосфорные структурные аналоги аминокислот – не обладают бетаиновой структурой (не являются цвиттер-ионами), на что указывают спектральные, физические и химические исследования авторов [1].

Ранее были синтезированы и изучены [2–4] функциональные и ближайшие структурные фосфорные аналоги бетаинов аминокислот – карбоксилатные фосфабетаины, имеющие структуру цвиттер-ионов:

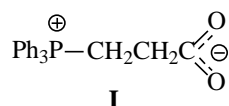


Известно [5, с. 95], что многие белки и ферменты являются металлокомплексами, то есть в их активных центрах содержатся ионы металлов (например, Zn^{2+} и Cu^{2+}). Ион металла может играть роль кислоты Льюиса или редокс-агента либо выполнять функцию стабилизатора структуры белка. Фактически металлофермент можно рассматривать как очень большое координационное соединение, в котором органическая часть молекулы представляет собой лиганд для металлического центра. В плане моделирования активных центров ферментов представляется весьма привлекательным синтез комплексов металлов на основе функциональных и ближайших структурных аналогов бетаинов аминокислот – карбоксилатных фосфобетаинов.

Результаты и их обсуждение

Настоящая работа является продолжением исследований по изысканию биологически активных соединений на основе фосфобетаинов и посвящена синтезу металлокомплексов на их основе.

Для синтеза металлокомплексов в качестве органического лиганда был выбран β -трифенилфосфонийэтилкарбоксилат **I**:



Реакции фосфобетаина **I** проводили в воде с солями двухвалентных цинка, меди и кадмия в двух- и трехкомпонентных системах:

$ZnCl_2$ – фосфобетаин,

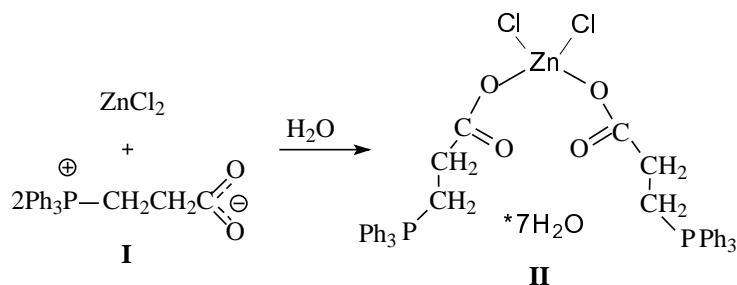
$CdCl_2$ – фосфобетаин,

$Cu(NO_3)_2$ – фосфобетаин,

$ZnCl_2$ – $CdCl_2$ – фосфобетаин,

$CuCl_2$ – $CdCl_2$ – фосфобетаин.

Вопреки ожиданию, реакция между $ZnCl_2$ и фосфобетаином **I** в соотношении 1 : 2 в водной среде не приводит к продуктам анионного обмена с образованием диацилата цинка и хлорид-анионов в качестве противоионов трифенилфосфониевого центра. Металл ведет себя в этом случае как Льюисова кислота и присоединяет две молекулы бетаина по их ацилатному фрагменту с образованием кристаллического комплекса **II** с четырехкоординированным атомом цинка, где в качестве монодентатных лигандов выступают карбоксигруппы фосфобетаина и анионы хлора (здесь и далее заряды в металлокомплексах опущены):



Состав и строение комплекса **II** подтверждены элементарным анализом и исследованием с помощью физических методов. В ИК-спектре комплекса наблюдается характеристическая полоса поглощения связанной карбоксилатной группы при 1610 см^{-1} . В ЯМР ^{31}P спектре фиксируется единственный сигнал от атома фосфора в области 28.4 м.д., что является характерным для ядра атома фосфора фосфониевых структур. Следует отметить, что сам исходный трифенилфосфонийэтилкарбоксилат **I** дает сигнал ^{31}P в области 23.1 м.д.

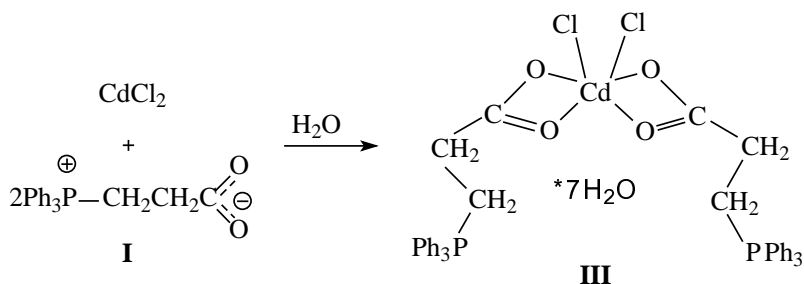
Установленное методом рентгеноструктурного анализа строение комплекса **II** соответствует предложенной выше структуре и показано на рис. 1.

В реакции CdCl_2 с карбоксилатным фосфабетаином **I** в водной среде при соотношении реагентов 1 : 2 получен продукт **III**. Состав и строение этого продукта доказывали элементарным анализом и комплексом физических методов. В ИК-спектре комплекса наблюдается полоса поглощения связанной карбоксилатной группы в области 1560 см^{-1} .

Как следует из полученных данных, фосфабетаиновый лиганд **I** в комплексах с разными металлами (Zn и Cd) проявляет разные типы координации. В комплексе с цинком **II** его дентатность равна 1, а в комплексе с кадмием **III** – 2. Интересно, что это структурное различие отчетливо фиксируется методом ИК-спектроскопии. Если в первом случае полоса поглощения карбоксилатной группы фосфабетаина слегка (на 10 см^{-1}) смещается в высокочастотную область (в самом бетаине она проявляется при 1600 см^{-1}), то во втором случае имеет место выраженный низкочастотный сдвиг (на 40 см^{-1}), что делает потенциально возможным применение ИК-спектроскопии в качестве простого метода определения дентатности бетаинового лиганда в его комплексах с металлами.

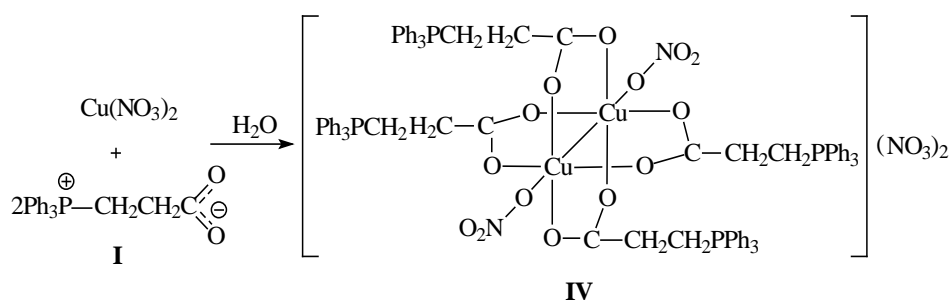
В ЯМР ^{31}P спектре комплекса **III** сигнал атома фосфора также слегка смещается в сторону более слабых полей и составляет 25.3 м.д.

Метод ДСК-ТГ фиксирует наличие семи молекул воды на один атом металла:



Состав и структура комплекса **III** были доказаны методом рентгеноструктурного анализа (рис. 2).

В реакции $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ с карбоксилатным фосфабетаином **I** в водно-спиртовой среде (1 : 1) при соотношении реагентов 1 : 2 получен продукт **IV**:



Состав и строение этого продукта доказаны элементарным анализом и комплексом физических методов. В ИК-спектре комплекса наблюдается полоса поглощения связанной карбоксилатной группы в области 1625 см⁻¹. В спектре ЯМР ³¹P наблюдается сигнал от атома фосфора при 35.2 м.д.

Кроме этого, структура комплекса **IV** была доказана методом рентгеноструктурного анализа (рис. 3).

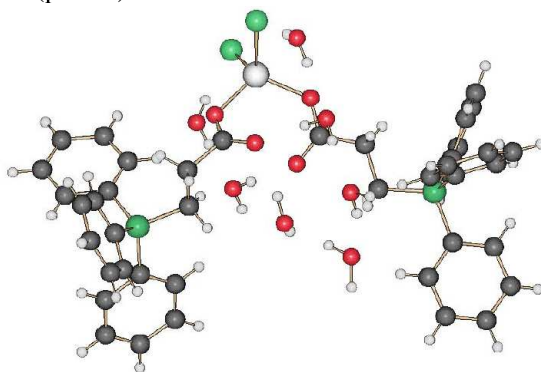


Рис. 1. Молекулярная структура металлокомплекса **II**

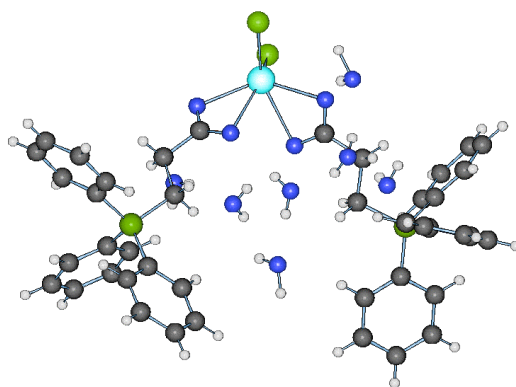


Рис. 2. Молекулярная структура металлокомплекса **III**

С целью получения гетерометаллических полиядерных комплексов представлялось интересным изучить процессы комплексообразования не в двух-, а в трехкомпонентных системах, включающих помимо карбоксилатного фосфатаина соли двух различных металлов.

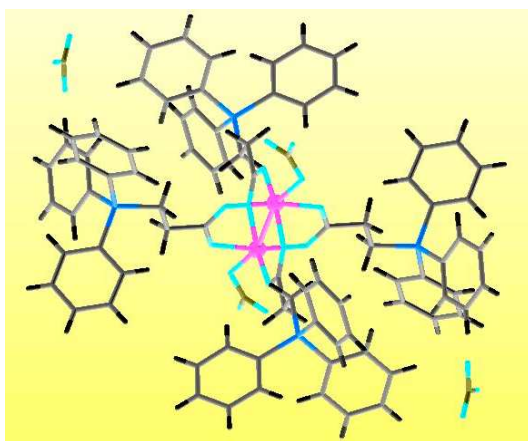


Рис. 3. Молекулярная структура комплекса **IV**

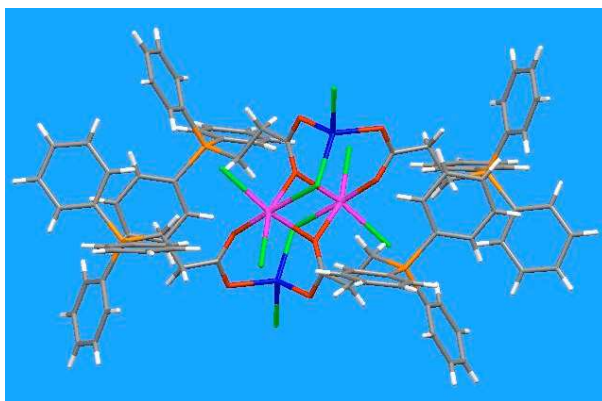


Рис. 4. Структура гетероядерного биметаллического комплекса **V**

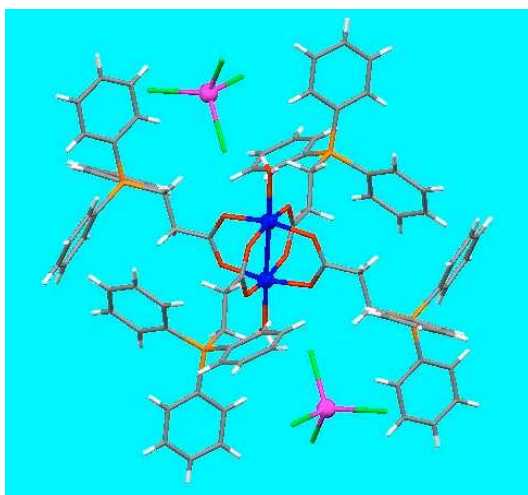
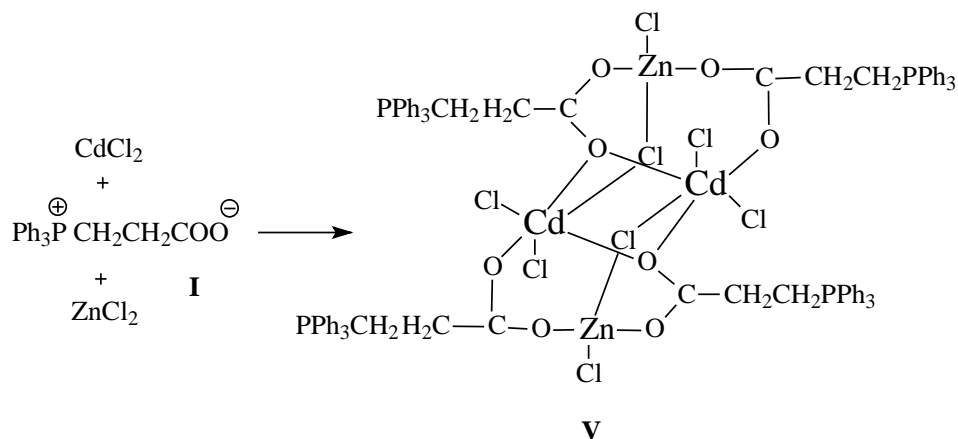


Рис. 5. Молекулярная структура металлокомплекса **VI**

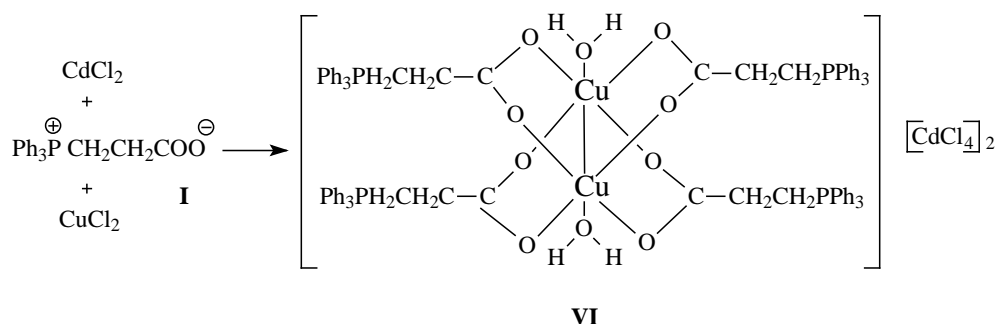
И действительно, в трехкомпонентных системах фосфабетаин – $ZnCl_2$ – $CdCl_2$ и фосфабетаин – $CuCl_2$ – $CdCl_2$ с практически количественным выходом получены полиядерные комплексы **V** и **VI**, содержащие одновременно два разных металла:



Строение полученного комплекса **V** доказано методом рентгеноструктурного анализа (рис. 4).

В комплексе **V** координационное число ионов кадмия равно 6, ионов цинка – 4. Два фосфабетаиновых лиганда имеют дентатность 2, другие два – дентатность 3.

Комплекс **VI** имеет структуру «китайского фонарика». Координационное число ионов меди равно 6, одно из координационных мест занимает вода, имеется связь $Cu-Cu$. Четыре фосфабетаиновых лиганда эквивалентны и бидентатны. Два иона кадмия входят в структуру анионов $[CdCl_4]^{2-}$:



Строение полученного комплекса **VI** доказано методом рентгеноструктурного анализа (рис. 5).

Характеристики полученных металлокомплексов **II-VI** представлены в табл. 1.

Для впервые полученных металлокомплексов **II-VI** с карбоксилатным фосфабетаином **I** в качестве моно-, би- и тридентатного лиганда фосфабетаиновый лиганд **I** проявляет разные типы координации в комплексах с разными металлами.

Табл. 1

Характеристики комплексов II–IV

Комплекс	Элементный анализ Найдено, %: Вычислено, %:	ЯМР ^{31}P , δ м.д.	$T_{\text{пл}}$, $^{\circ}\text{C}$	Выход, %
II	C 53.93 C 54.17 H 5.34 H 5.59 P 6.91 P 6.66 $\text{C}_{42}\text{H}_{52}\text{Cl}_2\text{O}_{11}\text{P}_2\text{Zn} (7\text{H}_2\text{O})$	28.4	297.8	89
III	C 51.03 C 51.57 H 5.44 H 5.32 P 6.33 P 6.22 $\text{C}_{42}\text{H}_{52}\text{Cl}_2\text{O}_{11}\text{P}_2\text{Cd} (7\text{H}_2\text{O})$	25.3	189.2 с разл.	92
IV	C 58.54 C 58.91 H 4.40 H 4.44 P 6.30 P 6.22 $\text{C}_{84}\text{H}_{76}\text{N}_4\text{O}_{20}\text{P}_4\text{Cu}_2$	35.2	227.0 с разл.	81
V	C 51.20 C 51.02 H 3.80 H 3.84 P 6.33 P 6.27 $\text{C}_{84}\text{H}_{76}\text{Cl}_8\text{O}_8\text{P}_4\text{Cd}_2\text{Zn}_2$	27.1	270.1	95
VI	C 51.03 C 51.20 H 4.12 H 4.08 P 6.33 P 6.17 $\text{C}_{84}\text{H}_{78}\text{Cl}_8\text{O}_{10}\text{P}_4\text{Cd}_2\text{Cu}_2$	31.7	250.7	83.6

Экспериментальная часть

Синтез гептагидрата дихлоро-бис-(трифенилфосфонийэтилкарбоксилато)цинка, II. К нагретому до 70°C раствору 1.36 г (0.01 моль) хлорида двухвалентного цинка в 15 мл дистиллированной воды добавляли при перемешивании 6.68 г (0.02 моль) фосфабетаина I в 50 мл дистиллированной воды. Реакционную смесь тщательно перемешивали и нагревали в течение 10 мин на глицериновой бане при температуре 90°C . В течение двух недель при комнатной температуре наблюдали постепенный рост бесцветных монокристаллов, которые охарактеризованы в табл. 1.

Синтез гептагидрата дихлоро-бис-(трифенилфосфонийэтилкарбоксилато)кадмия, III. К нагретому до 70°C раствору 1.89 г (0.01 моль) хлорида двухвалентного кадмия в 15 мл дистиллированной воды добавляли при перемешивании 6.68 г (0.02 моль) фосфабетаина I в 50 мл дистиллированной воды. Реакционную смесь тщательно перемешивали и нагревали в течение 10 мин на глицериновой бане при температуре 90°C . В течение двух недель при комнатной температуре наблюдали постепенный рост бесцветных монокристаллов, которые охарактеризованы в табл. 1.

Синтез нитрата динитрато-тетраakis- μ -(трифенилфосфонийэтилкарбоксилато)бимеди(II), IV. К нагретому до 70°C раствору 1.70 г (0.01 моль)

хлорида двухвалентной меди в 15 мл дистиллированной воды добавляли при перемешивании 6.68 г (0.02 моль) фосфабетаина **I** в 50 мл дистиллированной воды. Реакционную смесь тщательно перемешивали и нагревали в течение 10 мин на глицериновой бане при температуре 90 °С. Выпавший через две недели аморфный порошок отфильтровали и перекристаллизовали из смеси вода–этанол (1 : 1). Выделены бесцветные кристаллы, которые охарактеризованы в табл. 1.

Синтез симм-ди-μ-хлоро-тетраakis-μ-(трифенилфосфонийэтилкарбоксилато)-бис-(хлороцинк)-бис-(дихлорокадмия), V. К нагретому до 70 °С раствору 1.36 г (0.01 моль) хлорида двухвалентного цинка с 1.83 г (0.01 моль) хлорида двухвалентного кадмия в 15 мл дистиллированной воды добавляли при перемешивании 13.34 г (0.04 моль) фосфабетаина **I** в 60 мл дистиллированной воды. Реакционную смесь тщательно перемешивали и нагревали в течение 10 мин на глицериновой бане при температуре 90 °С. Выпавший через две недели аморфный порошок отфильтровали и перекристаллизовали из смеси вода – этанол (1 : 1), полученные белые монокристаллы охарактеризованы в табл. 1.

Синтез тетрахлорокадмиата симм-тетраakis-μ-(трифенилфосфоний-этилкарбоксилато)диаквабимеди(II), VI. К нагретому до 70 °С раствору 1.35 г (0.01 моль) хлорида двухвалентной меди с 1.83 г (0.01 моль) хлорида двухвалентного кадмия в 15 мл дистиллированной воды добавляли при перемешивании 13.34 г (0.04 моль) фосфабетаина **I** в 60 мл дистиллированной воды. Реакционную смесь тщательно перемешивали и нагревали в течение 10 мин на глицериновой бане при температуре 90 °С. Выпавший через две недели аморфный порошок отфильтровали и перекристаллизовали из смеси вода – этанол (1 : 1), полученные кристаллы охарактеризованы в табл. 1.

Индивидуальность и термическая устойчивость полученных соединений была изучена совмещенным методом TG и DSC на приборе NETZSCH STA 449C в интервале температур от 20 до 400 °С со скоростью нагрева образца 10 °С в мин в среде аргона.

Рентгеноструктурные исследования выполнены на диффрактометре Nonius Карра CCD, оборудованном вращающимся анодным генератором Nonius FR591.

ЯМР ³¹P спектральные исследования проводились на приборе AVANCE-400 фирмы Bruker.

Работа выполнена при финансовой поддержке совместной Российско-американской Программы «Фундаментальные исследования и высшее образование» (BRHE, грант BR4M07) и Академии наук Республики Татарстан.

Summary

I.V. Galkina, V.V. Stakheev, Yu.V. Bakhtiyarova, O.N. Kataeva, V.G. Sakhbullina, O.I. Gnezdilov, R.A. Cherkasov, A.V. Ilyasov, V.I. Galkin. Synthesis and Structure of Metallocomplexes on the Basis of β-triphenylphosphonium ethylcarboxylate.

Depending on the metal nature (Zn, Cd, Cu) in reactions of their salts with β-triphenylphosphonium ethylcarboxylate both mono- and polynuclear complexes are formed. In these

complexes carboxylate phosphobetaine may be mono-, bi-, and tridentate ligand. The structure of all complexes obtained has been confirmed by X-ray analysis.

Key words: β -triphenylphosphonium ethylcarboxylate, metallocomplexes of zinc, metallocomplexes of cadmium, metallocomplexes of copper, synthesis, structure, X-ray analysis.

Литература

1. *Issleib K., Kummel R.* Alkali-Phosphorverbindungen und ihr reaktives Verhalten, LIII. Zur Reaktivität der Phosphinocarbonsäuren $H_2PRCOOH$ // Chem. Ber. – 1967. – Bd. 100. – S. 3331–3337.
2. *Галкин В.И., Бахтиярова Ю.В., Сагдиева Р.И., Галкина И.В., Черкасов Р.А., Криволапов Д.Б., Губайдуллин А.Т., Литвинов И.А.* Синтез и свойства фосфабетаиновых структур. IV. Трифенилфосфонийэтилкарбоксилат в реакциях с диполярными электрофильными реагентами // Журн. общ. химии. – 2006. – Т. 76, Вып. 3. – С. 500–507.
3. *Галкин В.И., Бахтиярова Ю.В., Сагдиева Р.И., Галкина И.В., Черкасов Р.А., Криволапов Д.Б., Губайдуллин А.Т., Литвинов И.А.* Синтез и свойства фосфабетаиновых структур. III. Фосфабетаины на основе третичных фосфинов и α, β -непредельных карбоновых кислот. Синтез, строение и химические свойства // Журн. общ. химии. – 2002. – Т. 72, Вып. 3. – С. 412–418.
4. *Галкин В.И., Бахтиярова Ю.В., Сагдиева Р.И., Галкина И.В., Черкасов Р.А., Криволапов Д.Б., Губайдуллин А.Т., Литвинов И.А.* Синтез и свойства фосфабетаиновых структур. II. Синтез и молекулярная структура трифенилфосфонийэтилкарбоксилата и продуктов его алкилирования // Журн. общ. химии. – 2002. – Т. 72, Вып. 3. – С. 404–411.
5. *Марри Р., Греннер Д., Мейес П., Родуэлл В.* Биохимия человека: в 2 т. – М.: Мир, 2004. – Т. 1. – 384 с.

Поступила в редакцию
15.12.09

Галкина Ирина Васильевна – кандидат химических наук, доцент кафедры высокомолекулярных и элементоорганических соединений Химического института им. А.М. Бутлерова Казанского государственного университета.

E-mail: vig54@mail.ru

Стахеев Виталий Владимирович – аспирант кафедры высокомолекулярных и элементоорганических соединений Химического института им. А.М. Бутлерова Казанского государственного университета.

Бахтиярова Юлия Валерьевна – кандидат химических наук, старший научный сотрудник отдела прикладной химии Химического института им. А.М. Бутлерова Казанского государственного университета.

Катаева Ольга Николаевна – доктор химических наук, ведущий научный сотрудник Института органической и физической химии им. А.Е. Арбузова КазНЦ РАН.

Сахибуллина Виктория Григорьевна – кандидат химических наук, научный сотрудник отдела стереохимии Химического института им. А.М. Бутлерова Казанского государственного университета.

Гнездилов Олег Иванович – старший научный сотрудник лаборатории молекулярной фотохимии Казанского физико-технического института КазНЦ РАН.

Черкасов Рафаэль Асхатович – доктор химических наук, профессор, заведующий кафедрой высокомолекулярных и элементоорганических соединений Химического института им. А.М. Бутлерова Казанского государственного университета.

Ильясов Ахат Вахитович – доктор физико-математических наук, профессор, главный научный сотрудник лаборатории радиоспектроскопии Института органической и физической химии им. А.Е. Арбузова КазНЦ РАН.

Галкин Владимир Иванович – доктор химических наук, профессор, директор Химического института им. А.М. Бутлерова Казанского государственного университета.